

# BEST AVAILABLE COPY PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-128973  
(43)Date of publication of application : 31.05.1991

(51)Int.Cl. C09B 67/50  
C09B 47/04  
G03G 5/06  
H04N 1/29

(21)Application number : 02-192671 (71)Applicant : CANON INC  
(22)Date of filing : 20.07.1990 (72)Inventor : INAI KAZUFUMI  
TAKAI HIDEYUKI  
MIYAZAKI HAJIME  
YAMAZAKI ITARU

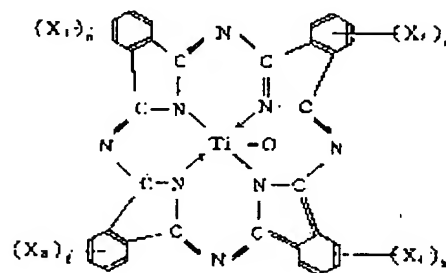
(30)Priority  
Priority number : 01189200 Priority date : 21.07.1989 Priority country : JP

## (54) OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE, ITS PREPARATION, AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR MADE BY USING IT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an electrophotographic photoreceptor improved in solvent stability and excellent in photosensitivity, etc., by forming a new crystal of form having strong peaks at four specified Bragg angles in the X-ray diffraction analysis by using CuK $\alpha$  rays.

**CONSTITUTION:** TiCl<sub>4</sub> (i) is reacted with reacted with orthophthalodinitrile (ii) in  $\alpha$ -chloronaphthalene (iii) to give dichloro-titanium phthalocyanine. This compound is washed with a solvent such as component (iii), then with a solvent such as methanol, and is hydrolyzed in hot water to give a mixture of various crystal forms of oxytitanium phthalocyanine. This mixture is treated by the acid pasting method to give a noncrystalline oxytitanium phthalocyanine. This noncrystalline compound is treated with methanol and then subjected to milling with a solvent selected from an ether solvent, a monoterpene hydrocarbon solvent, and a liquid paraffin, thus giving a crystalline oxytitanium phthalocyanine of the formula (wherein X1 to X4 are each Cl or Br; (k), (l), (m), and (n) are each 0 to 4) having string peaks at Bragg angles ( $2\theta \pm 2^\circ$ ) of  $9.0^\circ$ ,  $14.2^\circ$ ,  $23.9^\circ$ , and  $27.1^\circ$  in the X-ray diffraction analysis by using CuK $\alpha$  rays.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

文献 7

(3)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-128973

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月31日

C 09 B 67/50  
47/04  
G 03 G 5/06  
H 04 N 1/29

3 7 1

Z 7433-4H  
7537-4H  
D 6906-2H  
9068-5C

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全20頁)

⑮ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体

⑯ 特 願 平2-192671

⑰ 出 願 平2(1990)7月20日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)7月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-189200

㉑ 発 明 者	井 内 一 史	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉒ 発 明 者	高 井 秀 幸	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉓ 発 明 者	宮 崎 元	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉔ 発 明 者	山 崎 至	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
㉕ 出 願 人	キャノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉖ 代 理 人	弁理士 丸島 儀一	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体。

## 2. 特許請求の範囲

(1) CuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta$   $\pm 0.2^\circ$  が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン。

(2) 非晶質オキシチタニウムフタロシアニンをメタノール処理し、さらにエーテル系溶剤、モノテルペン系炭化水素溶剤および流動パラフィンからなる群より選ばれた溶剤でミリング処理を行うことを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta$   $\pm 0.2^\circ$  が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法。

(3) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層はCuK $\alpha$ のX線回折にお

けるブラッグ角 $2\theta$   $\pm 0.2^\circ$  が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体。

(4) 帯電手段、現像手段およびクリーニング手段の少なくともひとつを、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層はCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta$   $\pm 0.2^\circ$  が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有する電子写真感光体とともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在のユニットであることを特徴とする装置ユニット。

(5) 電子写真感光体、静電潜像形成手段、形成した静電潜像を現像する手段および現像した像を転写材に転写する手段を有する電子写真装置において、電子写真感光体が導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層はCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta$   $\pm 0.2^\circ$

(4)

## 特開平 3-128973(2)

が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含む電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

(6) 導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体であって、感光層はCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$ および $27.1^\circ$ に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含む電子写真感光体を有する電子写真装置およびリモート端から画像情報を受信する受信手段を有することを特徴とするファクシミリ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な結晶性を有するオキシチタニウムフタロシアニン、その製造方法およびそれを用いた電子写真感光体に関する。

## 〔従来の技術〕

従来、フタロシアニン系顔料は着色用途の他、電子写真感光体、太陽電池、センサーなどに用いら

れる電子材料として注目され、検討されている。

また、近年、端末用プリンターとして従来のインパクト型のプリンターにかわり、電子写真技術を用いたノンインパクト型のプリンターが広く普及してきている。これらは主としてレーザー光を光源とするレーザービームプリンターであり、その光源としては、コスト、装置の大きさ等の点から半導体レーザーが用いられる。

現在、主として用いられている半導体レーザーはその発振波長が $790 \pm 20 \text{ nm}$ と長波長のため、これらの長波長の光に十分な感度を有する電子写真感光体の開発が進められてきた。

電子写真感光体での感度は電荷発生材料の種類によって変わるものであり、長波長光に対して感度を有する電荷発生材料として、近年アルミクロフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、オキシバナジルフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン、オキシチタニウムフタロシアニンなどの金属フタロシアニンあるいは無金属フタロシアニン

3

などについての研究が多くなされている。

このうち多くのフタロシアニン化合物では様々な結晶形の存在が知られており、例えば無金属フタロシアニンでは $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\kappa$ 型、 $\tau$ 型などがあり、銅フタロシアニンでは $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\delta$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\kappa$ 型などが一般に知られている。

また、これらの結晶形の違いが電子写真特性（感度、耐久時の電位安定性等）及び塗料化した場合の塗料特性にも大きな影響を与えることも一般に知られている。

特に長波長の光に対して高感度を有するオキシチタニウムフタロシアニンに関しても無金属フタロシアニンや銅フタロシアニンなどと同様に多くの結晶形が知られている。例えば、特開昭59-49544号公報（USP4,444,861）、特開昭59-166959号公報、特開昭61-239248号公報（USP4,728,592）、特開昭62-67094号公報（USP4,664,997）、特開昭63-386号公報、特開昭63-116158号公報、特開昭63-198067号公報および特開昭

5

—752—

4

64-17066号公報に各々結晶形の異なるオキシチタニウムフタロシアニンが報告されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンおよびその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、溶剤安定性に優れた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンおよびその製造方法を提供することにある。

また、本発明の目的は、長波長の光線に対して極めて高い光感度を有する電子写真感光体を提供することにある。

また、本発明の目的は、繰り返し耐久を行った場合に、電位の安定性が極めて良く、良好な画像を保持する電子写真感光体を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、可視光線を長時間照射した場合でも光に対するメモリーのない電子写真感光体を提供することにある。

## 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らはオキシチタニウムフタロシアニン

6

(5)

## 特開平 3-128973(3)

について研究の結果、X線回折スペクトルが従来公知のいずれのものとも異なる新規な結晶形を見出し、さらにこの結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体が優れた電子写真特性を示すことを見出した。

すなわち、本発明は、CuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  および  $27.1^\circ$  に強いピークを有する新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンである。

また、本発明は、非晶質オキシチタニウムフタロシアニンをメタノール処理し、さらにエーテル系溶剤、モノテルペン系炭化水素溶剤および流動パラフィンからなる群より選ばれた溶剤でミリング処理を行うことを特徴とするCuK $\alpha$ のX線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  および  $27.1^\circ$  に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法である。

また、本発明は、導電性支持体上に感光層を有する電子写真感光体において、感光層はCuK $\alpha$ の

X線回折におけるブラッグ角  $2\theta \pm 0.2^\circ$  が  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  および  $27.1^\circ$  に強いピークを有する結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを含有することを特徴とする電子写真感光体である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明におけるオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折パターンは、第1図、第2図および第3図に示すようにブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) の  $9.0^\circ$ 、 $14.2^\circ$ 、 $23.9^\circ$  および  $27.1^\circ$  の位置に強いピークを示す。上記ピークはピーク強度の強い上位4点をとったものであり、主要なピークとなっている。

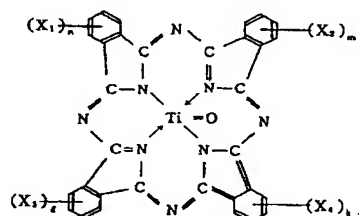
第1図、第2図および第3図のX線回折図において特徴的なことは、上記4点のピークのうち、 $27.1^\circ$  のピークが1番強く、 $9.0^\circ$  のピークが2番目に強い。また、上記4点より弱いピークが  $13.3^\circ$  および  $17.9^\circ$  の位置にある。また  $10.5^\circ \sim 13.0^\circ$ 、 $14.8^\circ \sim 17.4^\circ$  および  $18.2^\circ \sim 23.2^\circ$  の範囲には明瞭なピークは見られない。

なお、本発明においてX線回折のピーク形状は、

7

製造時における条件の相違によってまた測定条件等によって僅かではあるが異なり、例えば各ピークの先端部はスプリットする場合もありうる。第1図の場合には、 $8.9^\circ$  のピークの山は  $9.4^\circ$  付近に、また  $14.2^\circ$  のピークの山は  $14.1^\circ$  付近に別のスプリットしたピークが見られる。

ここでオキシチタニウムフタロシアニンの構造は



で表わされる。

ただし、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$  は Cl または Br を表わし  $n$ 、 $m$ 、 $l$ 、 $k$  は 0~4 の整数である。

本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの製造方法の例を挙げる。

まず、四塩化チタンとオルトフタロジニトリル

8

を  $\alpha$ -クロロナフタレン中で反応させ、ジクロロチタニウムフタロシアニンを得る。これを  $\alpha$ -クロロナフタレン、トリクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶剤で洗浄し、次いでメタノール、エタノール等の溶剤で洗浄したのち、熱水により加水分解してオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得る。こうして得られた結晶は種々の結晶形の混合物であることが多い。本発明では、この混合物をアシッドベシティング法により処理して非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンに一端変換しておく。

得られた非晶質オキシチタニウムフタロシアニンに室温、加熱あるいは煮沸下で30分以上、好ましくは1時間以上のメタノール処理を施したのち、減圧乾燥し、さらにn-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、sec-ブチルエーテル、n-アミルエーテル、n-ブチルメチルエーテル、n-ブチルエチルエーテル、エチレングリコールn-ブチルエーテル等のエーテル系溶

9

-753-

10

(6)

## 特開平 3-128973(4)

剤またはテルピノレン、ピネン等のモノテルペン系炭化水素溶剤や流動パラフィンなどの溶剤を分散媒として用いて5時間以上、好ましくは10時間以上のミリング処理を行うことによって本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンが得られる。

なお、ここでメタノール処理とは、例えばメタノール中におけるオキシチタニウムフタロシアニンの懸濁攪拌処理をいう。また、ミリング処理とは、例えばガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナボール等の分散メディアとともにサンドミル、ボールミル等のミリング装置を用いて行う処理をいう。

このようにして得られる前記オキシチタニウムフタロシアニン結晶は、例えば光導電体としての機能に優れ、電子写真感光体、太陽電池、センサ、スイッチング素子等の電子材料などに適用することができる。

以下、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体における電荷発生材料と

して適用する場合の例を説明する。

まず、電子写真感光体の代表的な層構成を第4図および第5図に示す。

第4図は感光層1が単一層からなり、感光層1が電荷発生材料2と電荷輸送材料(不図示)を同時に含有している例を示す。

なお、3は導電性支持体である。

第5図は感光層1が電荷発生材料2を含有する電荷発生層4と、電荷輸送材料(不図示)を含有する電荷輸送層5の積層構造である例を示す。

なお、第5図の電荷発生層4と電荷輸送層5の積層関係は逆であっても良い。

電子写真感光体を製造する場合、導電性支持体3としては導電性を有するものであれば良く、アルミニウム、ステンレスなどの金属、あるいは導電層を設けた金属、プラスチック、紙などがあげられ、形状としては円筒状又はフィルム状等があげられる。

また、導電性支持体3と感光層1の間にはバリヤー機能と接着機能を持つ下引層を設けることもでき

11

る。

下引層の材料としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ポリアミド、ニカワ、ゼラチンなどが用いられる。

これらは適当な溶剤に溶解して導電性支持体上に塗布される。その膜厚は0.2~3.0  $\mu\text{m}$ である。

第4図に示すような単一層からなる感光層を形成する場合、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の電荷発生材料と電荷輸送材料を適当なバインダー樹脂溶液中に混合し塗布乾燥することにより得られる。

第5図に示すような積層構造から成る感光層の電荷発生層の形成方法としては本発明のオキシチタニウムフタロシアニン電荷発生材料を適当なバインダー樹脂溶液とともに分散し塗布・乾燥する方法が挙げられるが、蒸着することによって層形成することもできる。

ここで用いられるバインダー樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリビ

13

12

ニルカルバゾール樹脂、フエノキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体樹脂などが主として用いられる。

電荷輸送層は主として電荷輸送材料とバインダー樹脂とを溶剤中に溶解させた塗料を塗工乾燥して形成する。

用いられる電荷輸送材料としては各種のトリアリールアミン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、ピラゾリン系化合物、オキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、トリアリルメタン系化合物などが挙げられる。

また、バインダー樹脂としては上述したものをを用いることができる。

これらの感光層の塗布方法としては、ディップング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、ブレードコーティング法、ビームコーティング法などを用いる

14

(7)

## 特開平 3-128973(5)

ことができる。

感光層が単一層の場合、膜厚は $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ が適当である。

また感光層が積層構造の場合、電荷発生層の膜厚は $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 5\mu\text{m}$ の範囲であり、電荷輸送層の膜厚は $5\sim 40\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ の範囲である。

更にこれらの感光層を外部の衝撃から保護するために感光層の表面に薄い保護層を設けても良い。

なお本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる場合、その目的に応じて他の電荷発生材料と混合して用いることも可能である。

本発明の電子写真感光体は、レーザービームプリンター、LEDプリンター、CRTプリンターなどのプリンターのみならず、通常の電子写真複写機やその他電子写真応用分野に広く適用することができる。

第20図に本発明の電子写真感光体を用いた一般的な転写式電子写真装置の概略構成例を示す。

15

像形成に使用される。

感光体1の均一帯電手段2としてはコロナ帯電装置が一般に広く使用されている。また転写装置5もコロナ転写手段が一般に広く使用されている。電子写真装置として、上述の感光体や現像手段、クリーニング手段などの構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、このユニットを装置本体に対して着脱自在に構成しても良い。例えば、帯電手段、現像手段およびクリーニング手段の少なくとも1つを感光体とともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の単一ユニットとし、装置本体のレールなどの案内手段を用いて着脱自在の構成にしても良い。このとき、上記の装置ユニットのほうに帯電手段および/または現像手段を併せて構成しても良い。

光像露光しは、電子写真装置を複写機やプリンターとして使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、あるいは原稿を読取り信号化し、この信号によりレーザービームの走査、LEDアレイの

図において、1は像担持体としてのドラム型感光体であり、軸1aを中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。該感光体1はその回転過程で帯電手段2によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで露光部3にて不図示の像露光手段により光像露光L(スリット露光・レーザービーム走査露光など)を受ける。これにより感光体周面に露光像に対応した静電潜像が順次形成されていく。

その静電潜像はついで現像手段4でトナー現像され、そのトナー現像像が転写手段5により不図示の給紙部から感光体1と転写手段5との間に感光体1の回転と同期取りされて急送された転写材Pの面に樹に転写されていく。

像転写を受けた転写材Pは感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けて複写物(コピー)として機外へプリントアウトされる。

像転写後の感光体1の表面はクリーニング手段6にて転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段7により除電処理されて繰り返して

16

駆動、または液晶シャッターアレイの駆動などにより行われる。

ファクシミリプリンターとして使用する場合には、光像露光しは受信データをプリンタするための露光になる。第21図はこの場合の一例をブロック図で示したものである。

コントローラ11は画像読取部10とプリンター19を制御する。コントローラ11の全体はCPU17により制御されている。画像読取部からの読取りデータは、送信回路13を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路12を通してプリンター19に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントローラ18はプリンター19を制御している。14は電話である。

回線15から受信された画像(回線を介して接続されたりリモート端末からの画像情報)は、受信回路12で復調された後、CPU17は画像情報の復号処理を行い、順次画像メモリ16に格納される。そして、少なくとも1ページの画像がメモリ16に格

17

—755—

18

(8)

納されると、そのページの画像記録を行う。CPU17は、メモリ16より1ページの画像情報を読み出しプリンターコントローラ18に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリンターコントローラ18は、CPU17からの1ページの画像情報を受取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンター19を制御する。

尚、CPU17は、プリンター19による記録中に、次のページの受信を行っている。

以上の様に、画像の受信と記録が行われる。



19

次にこの結晶を濃硫酸150gに溶解させ、20℃の脱イオン水1500ml中に攪拌下で滴下して再析出させて濾過し十分に水洗した後、非晶質のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。この非晶質オキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第6図に示す。このようにして得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gをメタノール100ml中室温(22℃)下、8時間懸濁攪拌処理し、濾別、減圧乾燥して低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。このX線回折図を第7図に示す。次に、このオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにn-ブチルエーテル40mlを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22℃)下20時間行った。

この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規な結晶のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第1図に示す。また、この結晶のKBrペレットを作成し、赤外吸収スペクトルを測定し

21

## 特開平 3-128973(6)

次に本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の製造例を示す。

## 〔製造例1〕

α-クロルナフタレン100g中、o-フタロジニトリル5.0g、四塩化チタン2.0gを200℃にて3時間加熱攪拌したのち、50℃まで冷却して析出した結晶を濾別、ジクロロチタニウムフタロシアニンのペーストを得た。次にこれを100℃に加熱したN,N'-ジメチルホルムアミド100mlで攪拌下洗浄、次いで60℃のメタノール100mlで2回洗浄を繰り返し、濾別した。更に、この得られたペーストを脱イオン水100ml中80℃で1時間攪拌、濾別して青色のオキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量4.3g。

この化合物の元素分析値は以下の通りであった。

元素分析値 (C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Ti)

	C	H	N	Cl
計算値(%)	66.68	2.80	19.44	0.00
実測値(%)	66.50	2.99	19.42	0.47

20

た結果を第8図に示す。また、この結晶をn-ブチルエーテル中に分散した分散液で測定したUV吸収スペクトルの結果を第9図に示す。

## 〔製造例2〕

製造例1と同様の方法で得られたメタノール処理したオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにピネン50mlを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22℃)下、20時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規なオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第3図に示す。

## 〔製造例3〕

製造例1と同様の方法で得られた非晶質のオキシチタニウムフタロシアニン4.0gにメタノール100mlを加え、懸濁攪拌下、30時間煮沸処理した後、濾過、減圧乾燥し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶を得た。収量3.6g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第10図に示す。

22

(9)

次に、このオキシチタニウムフタロシアニン2.0gにエチレングリコールn-ブチルエーテル60mlを加え、1mmφのガラスビーズと共にミリング処理を室温(22℃)下15時間行った。この分散液より固形分を取り出し、メタノール、次いで水で十分に洗浄、乾燥して本発明の新規なオキシチタニウムフタロシアニンを得た。収量1.8g。このオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図を第3図に示す。

## 〔比較製造例1〕

特開昭61-239248号公報(USP4,728,592)に開示されている製造例に従って、いわゆるα型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

このX線回折図を第11図に示す。

## 〔比較製造例2〕

特開昭62-67094号公報(USP4,664,997)に開示されている製造例に従って、いわゆるA型とよばれている結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

23

スキヤットリングスリット: 0.5 deg.

レシーピングスリット: 0.3 mm

湾曲モノクロメーター使用

以下、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電子写真感光体に適用した場合の実施例を示す。なお、部は重量部を示す。

## 〔実施例1〕

10%の酸化アンチモンを含有する酸化スズで被覆した酸化チタン粉体50部、レゾール型フェノール樹脂25部、メチルセロソルブ20部、メタノール5部およびシリコーンオイル(ポリジメチルシロキサンポリオキシアルキレン共重合体、平均分子量3000)0.002部をφ1mmガラスビーズを用いたサンドミル装置で2時間分散して導電層用塗料を調製した。

アルミニウムシリンダー(φ30mm×260mm)上に、上記塗料を浸漬塗布し、140℃で30分間乾燥させ、膜厚20μmの導電層を形成した。

この上に6-66-610-12四元系ポリアミド共重合体樹脂5部をメタノール70部とブタノール25

## 特開平 3-128973(7)

このX線回折図を第12図に示す。

## 〔比較製造例3〕

特開昭64-17066号公報に開示されている製造例に従って、特開昭64-17066号公報と同じ結晶形を持つオキシチタニウムフタロシアニンを得た。

このX線回折図を第13図に示す。

なお、本発明におけるX線回折図の測定はCu K<sub>α</sub>線を用いて次の条件により行った。

使用測定機: 理学電器製X線回折装置

RAD-Aシステム

X線管球: Cu

管電圧: 50 kV

管電流: 40 mA

スキヤン方法: 2θ/θ スキヤン

スキヤン速度: 2 deg./min

サンプリング間隔: 0.020 deg.

スタート角度(2θ): 3 deg.

ストップ角度(2θ): 40 deg.

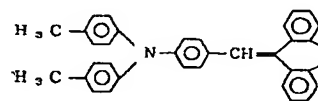
ダイバージェンススリット: 0.5 deg.

24

部の混合溶媒に溶解した溶液をデイツピング法で塗布乾燥して1μm厚の下引き層を設けた。

次に、本発明の製造例1で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニン4部とポリビニルブチラール樹脂2部をシクロヘキサノン100部に添加し1mmφのガラスビーズを用いたサンドミルで1時間分散し、これに100部のメチルエチルケトンを加えて希釈し、これを下引き層上に塗布した後、80℃で10分間乾燥して、膜厚0.15μmの電荷発生層を形成した。

次に下記構造式



で示される電荷輸送材料10部とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂10部をモノクロルベンゼン60部に溶解した溶液を作成し、電荷発生層上にデイツピング法により塗布した。これを110℃の温度で1時間乾燥して20μm厚の電荷輸送層を形

25

—757—

26



(10)

成し電子写真感光体を製造した。

〔比較例1〕

比較製造例1で得られたA型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

〔比較例2〕

比較製造例2で得られたA型のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

〔比較例3〕

比較製造例3で得られた特開昭64-17066号公報と同じ結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

これらの実施例1及び比較例1、2、3の電子写真感光体をレーザービームプリンター（商品名：LBP-SX：キヤノン製）に設置し、暗部電位が-700（V）になるように帯電設定し、これに波長802nmのレーザー光を照射して-700（V）の電位を-150（V）まで下げるのに必要な光量を測定し感度とし

27

暗部電位と明部電位とのコントラスト電位の変動の状態を第15図に示す。

第14図および第15図の結果から明らかなように、実施例1においては耐久後においても初期と同等の良好な画像が得られたが、比較例1、2、3においては白地部分において地カブリを起こしており、とくに比較例3においては著しかった。

また比較例1、2、3については地カブリを除くために濃度調節レバーにより調節したところ黒地部分の濃度が不十分となった。

次に実施例1及び比較例1、2、3と同じ感光体を各1本用意し、それぞれの感光体の一部分に1500ルクスの白色光を30分間照射した後、前記レーザービームプリンターに設置し、白色光を照射しない部分の暗部電位を-700（V）に設定した場合の照射部分との差を測定した。結果を第2表に示す。

29

特開平 3-128973(8)

た。

その結果を第1表に示す。

第 1 表

試 料	感 度 ( $\mu\text{I}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 1	0.26
比 較 例 1	0.71
" 2	0.75
" 3	0.42

また、製造例2および製造例3で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンをそれぞれ用いて実施例1と同様にして電子写真感光体を製造し、感度測定を行ったところ、実施例1と同様に高感度特性が得られた。

次にこれら4種類の感光体を、暗部電位-700（V）、明部電位-150（V）に設定した状態で連続4000枚の通紙耐久試験を行って耐久後の暗部、明部の電位の測定及び画像の評価を行った。

通紙耐久による暗部電位変動の状態を第14図に、

28

第 2 表

	照射前 (V)	照射後 (V)	差 (V)
実施例1	-700	-660	40
比較例1	-700	-620	80
" 2	-700	-625	75
" 3	-700	-595	105

また、製造例2および製造例3で得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンをそれぞれ用いて実施例1と同様にして製造した電子写真感光体についてもこの測定を行ったところ、実施例1の感光体と同様に良好な光メモリー特性が得られた。

なお、第16図に実施例1の電子写真感光体において分光感度の最大値を100とした場合の分光感度の分布を示す。

このように、本発明の結晶形オキシチタニウムフタロシアニンを用いた電子写真感光体は770～810nm付近の長波長領域において安定した高感度特性を発現するものである。

また、実施例1における本発明の結晶形のオキシ

—758—

30

(11)

## 特開平 3-128973(9)

チタニウムフタロシアニンを分散含有した電荷発生層塗工液から1カ月後にオキシチタニウムフタロシアニンの結晶を回収してX線回折測定を行ったところ回折パターンに変化は認められず、結晶形がそのまま維持されていることを確認した。したがって、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンは収安定性に優れていることが判明した。

更に、電子写真感光体の一部をメチルエチルケトンを満たしたビーカーの中にゆっくりと浸し、そのまま1分間放置した。次に感光体をゆっくりと引き上げ、洗ビンによりメチルエチルケトンを吹き掛けて丁寧に表面を洗浄し、1時間乾燥することにより、電荷輸送層を取り除かれ、電荷発生層が一部表面に露出した電子写真感光体を得た。この感光体の電荷発生層部分をアルミニウムシリンダーごと切り取って電荷発生層のX線回折測定を下記の条件で行った。

使用測定機：マツク・サイエンス社製

全自動X線回折装置MXP<sup>®</sup>

X線管球：Cu

管電圧：40 kV

管電流：300 mA

X線入射角( $\theta$ ): 1 deg.

スキヤンスピード：4 deg./min.

スキヤン方法：2 $\theta$ スキヤン

サンプリング間隔：0.020 deg.

スタート角度(2 $\theta$ ): 5 deg.

ストップ角度(2 $\theta$ ): 35 deg.

ダイバージェンス・スリット：0.28 mm

スキヤツタリング・スリット：3.2 mm

レシーピング・スリット：3.2 mm

平板モノクロメーター使用

この様にして得られた電荷発生層のX線回折図を第17図に示す。

アルミニウムシリンダーのみにについても同様にX線回折測定を行い(第18図)、第17図の結果から差し引いて得られた結果に対し、バックグラウンド除去を行い、更にスムージング処理を行った結果を第19図に示す。この図からも本発明のオキ

31

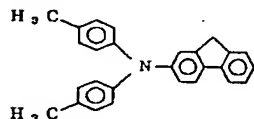
シチタニウムフタロシアニンの結晶形の特徴であるブラッグ角2 $\theta \pm 0.2$ が9.0°, 14.2°, 23.9°および27.1°の強いピークが確認できる。

## 〔実施例2〕

実施例1において、電荷発生層のバインダー樹脂としてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂を用いたほかは実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

## 〔実施例3〕

電荷輸送材料として下記構造式



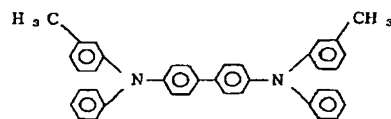
で示される化合物を用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

33

32

## 〔実施例4〕

電荷輸送材料として下記構造式



で示される化合物を用いた他は実施例1と同様にして電子写真感光体を製造した。

実施例2, 3, 4について実施例1と同様にレーザービームプリンターで表面電位を-700(V)から-150(V)に変化させるのに要する光量を測定し感度とした。その結果を第3表に示す。

第 3 表

試 料	感 度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 2	0.27
" 3	0.27
" 4	0.28

34

(12)

## 特開平 3-128973(10)

## 〔実施例 5〕

厚さ  $50\mu\text{m}$  のアルミニウムシート基体上に実施例 1 と同様の下引層をバーコートにより形成し、さらにこの上に実施例 1 と同様の電荷輸送層を  $20\mu\text{m}$  厚に形成した。

次にビスフェノール 2 型ポリカーボネート 5 部をシクロヘキサノン 68 部に溶解し、この溶液に製造例 1 で得られた X 線回折パターンを示すオキシチタニウムフタロシアニン 3 部を混合し、サンドミルにて 1 時間分散を行った後、ビスフェノール 2 型ポリカーボネート 5 部と実施例 1 で使用した電荷輸送材料 10 部を溶解し、さらにテトラヒドロフラン 40 部、ジクロルメタン 40 部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布法にて電荷輸送層上に塗布して乾燥して  $6\mu\text{m}$  厚の電荷発生層を形成し、電子写真感光体を製造した。

## 〔比較例 4〕

電荷発生材料として比較製造例 1 で得られた  $\alpha$  型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を製造した。

## 〔比較例 5〕

電荷発生材料として比較製造例 2 で得られた A 型オキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を製造した。

## 〔比較例 6〕

電荷発生材料として比較製造例 3 で得られた特開昭 64-17066 号と結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを用いた他は実施例 5 と同様にして電子写真感光体を製造した。

こうして得られた実施例 5 及び比較例 4, 5, 6 の電子写真感光体を静電試験装置 (EPA-8100: 川口電機製) を用いて評価した。

評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が  $700(\text{V})$  となるように設定し、次にモノクロメーターにより分離した  $802\text{nm}$  の単色光により露光して表面電位が  $200(\text{V})$  まで下がる時の光量を測定し感度とした。その結果を第 4 表に示す。

35

第 4 表

試 料	感 度 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実 施 例 5	0.42
比 較 例 4	0.99
" 5	1.05
" 6	0.62

## 〔本発明の効果〕

以上のように、本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンは新規であり、その有用性は明らかである。また、この新規な結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生材料として用いた電子写真感光体は、長波長の光線に対して極めて高い感度を示し、かつ連続使用においても荷電能の低下などの電位変動がなく、電位安定性に優れ、さらに白色光に対する光メモリー特性も良好である。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図および第 3 図は製造例で得られた

37

36

本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図、

第 4 図および第 5 図は電子写真感光体の層構成の模式的断面図、

第 6 図は非晶質オキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図、

第 7 図はメタノール処理して得られた低結晶性のオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図、

第 8 図は本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図 (KBr 法)、

第 9 図は本発明の結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの UV 吸収スペクトル図、

第 10 図は本発明の製造例におけるメタノール処理によって得られた結晶形のオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図、

第 11 図、第 12 図および第 13 図は比較製造例で得られたオキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折図、

第 14 図は実施例で得られた通紙耐久による暗部電位変動の状態を表わした図、

38

(13)

特開平 3-128973(11)

第15図は実施例で得られた通紙耐久によるコン  
トラスト電位変動の状態を表わした図、

第16図は実施例1の電子写真感光体の分光感度  
を表わした図、

第17図は実施例1の電子写真感光体の電荷発生  
層のX線回折図、

第18図はアルミニウムシリンドーのX線回折図、

第19図は実施例1の電子写真感光体の電荷発生  
層のX線回折の結果にバックグラウンド除去およ  
びスムージング処理を施した後のX線回折図、

第20図は本発明の電子写真感光体を用いた電子  
写真装置の構成例を示す図、

第21図は本発明の電子写真感光体を用いた電子  
写真装置をプリンターとして使用したファクシミ  
リのブロック図である。

出願人 キヤノン株式会社

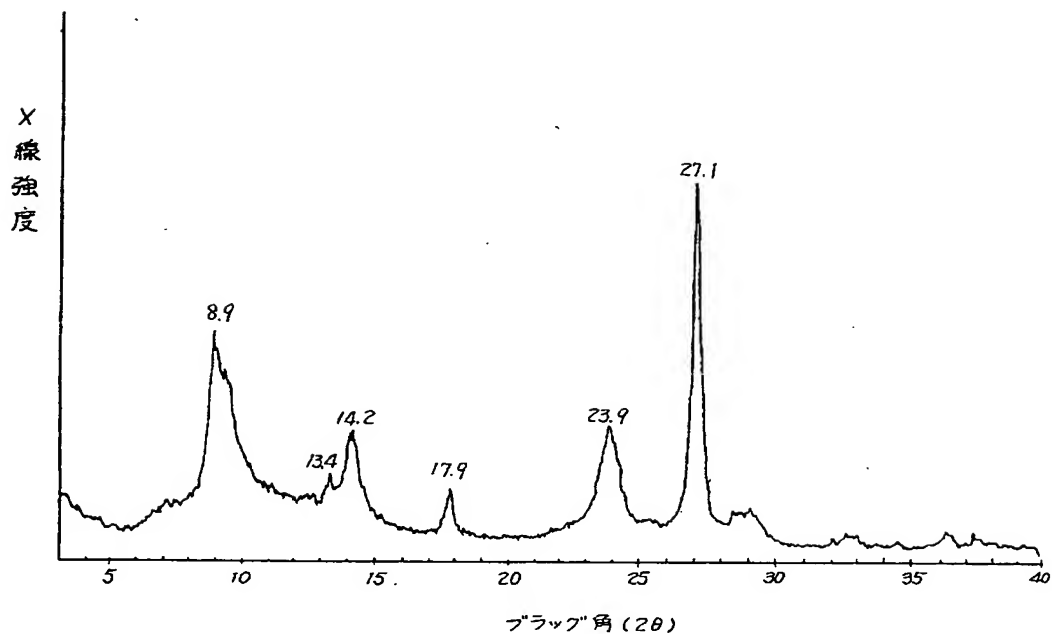
代理人 丸 島 儀 一

西 山 恵 三



39

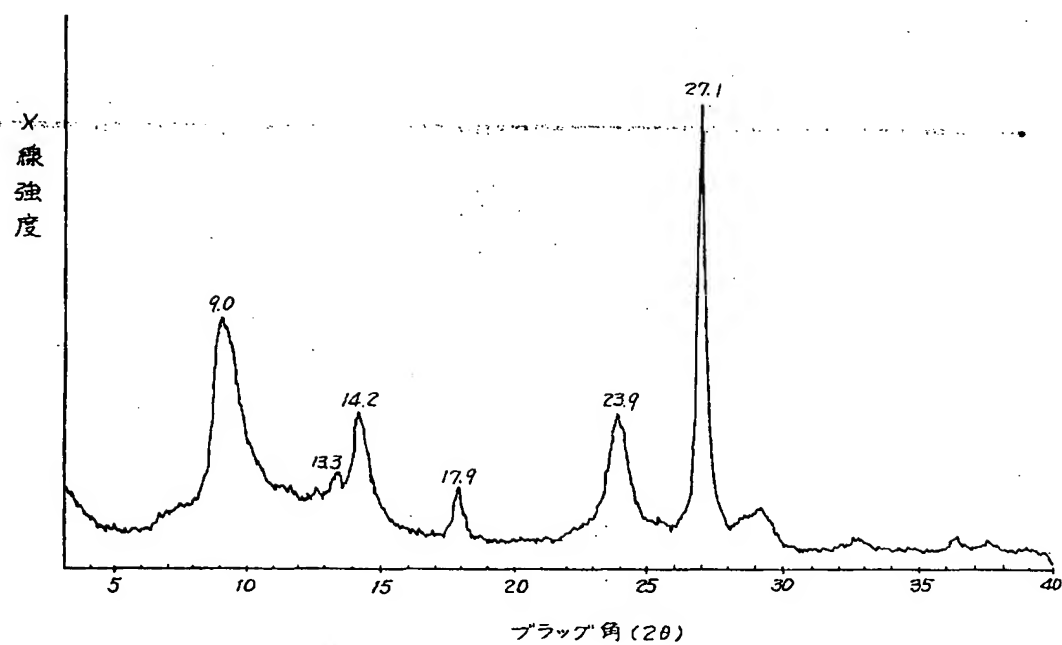
## 第 1 図



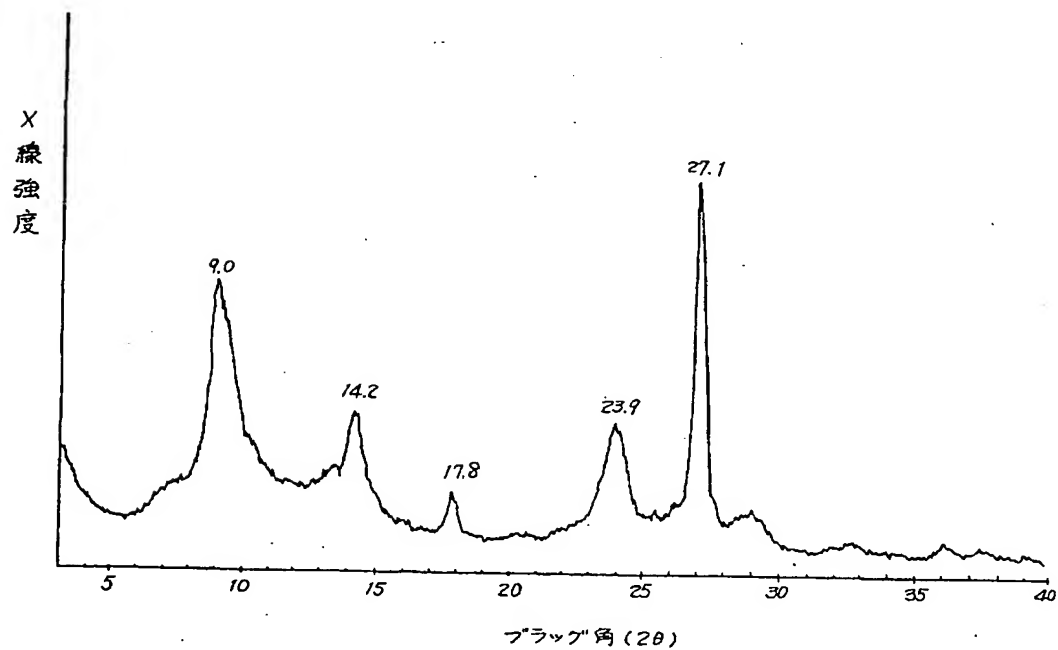
(14)

特開平 3-128973(12)

第 2 図



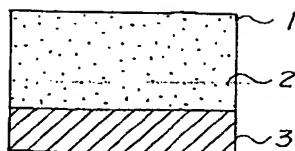
第 3 図



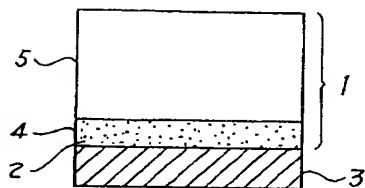
(15)

特開平 3-128973(13)

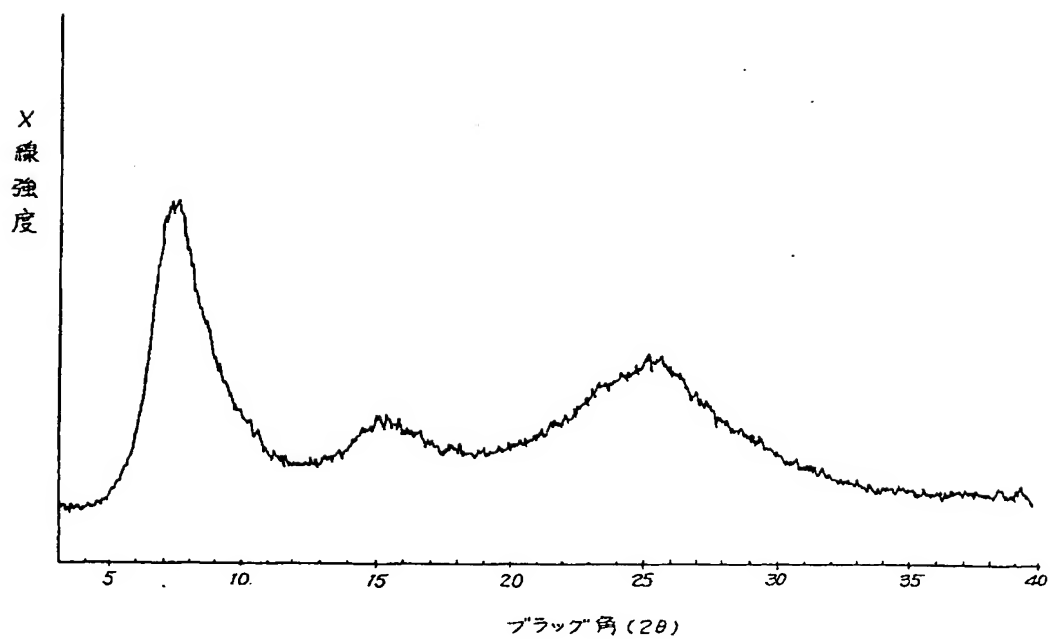
第4図



第5図



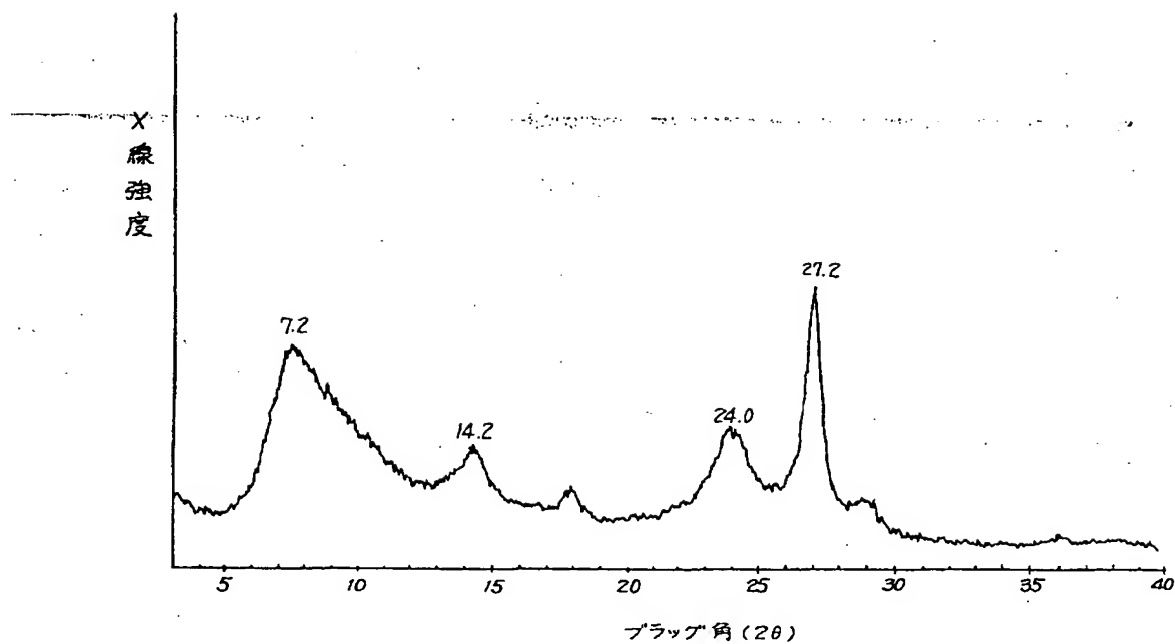
第6図



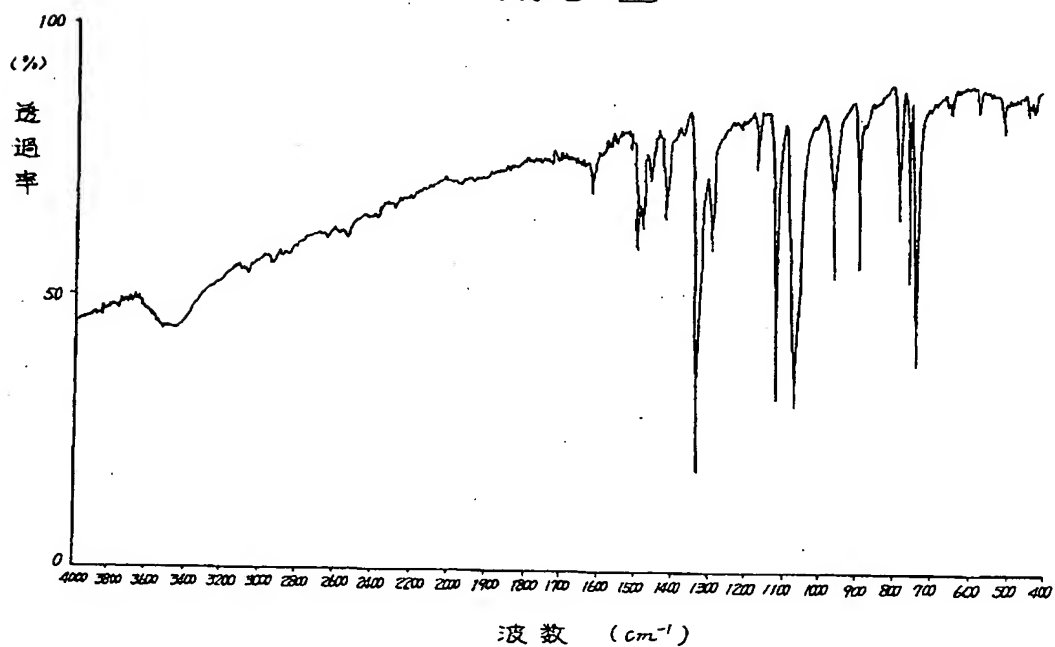
(16)

特開平 3-128973(14)

第7図



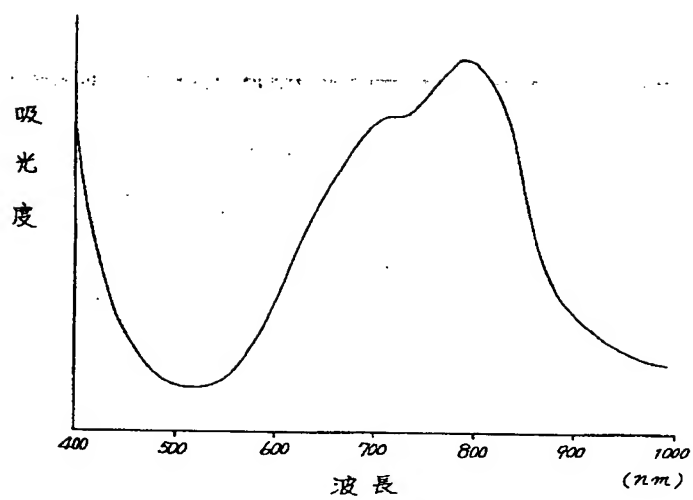
第8図



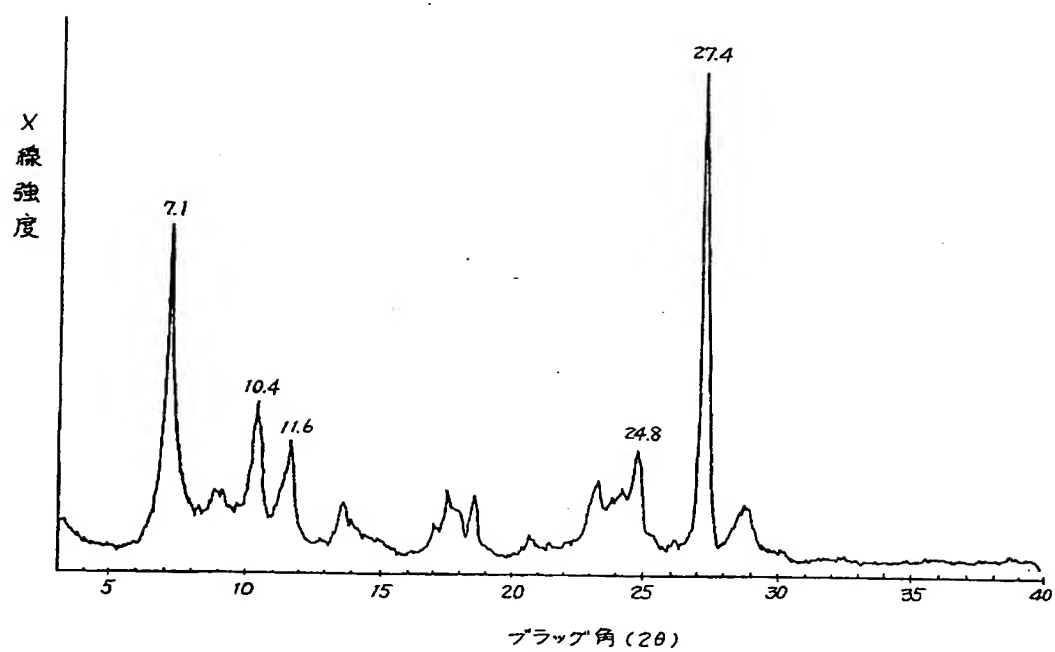
(17)

特開平 3-128973 (15)

第 9 図



第 10 図

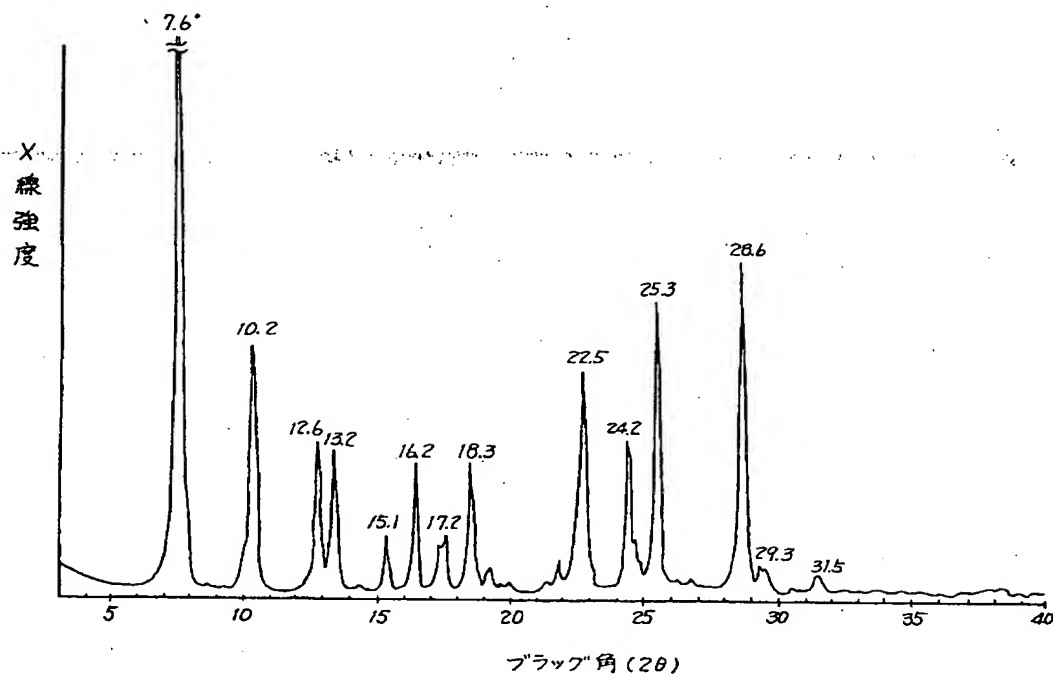




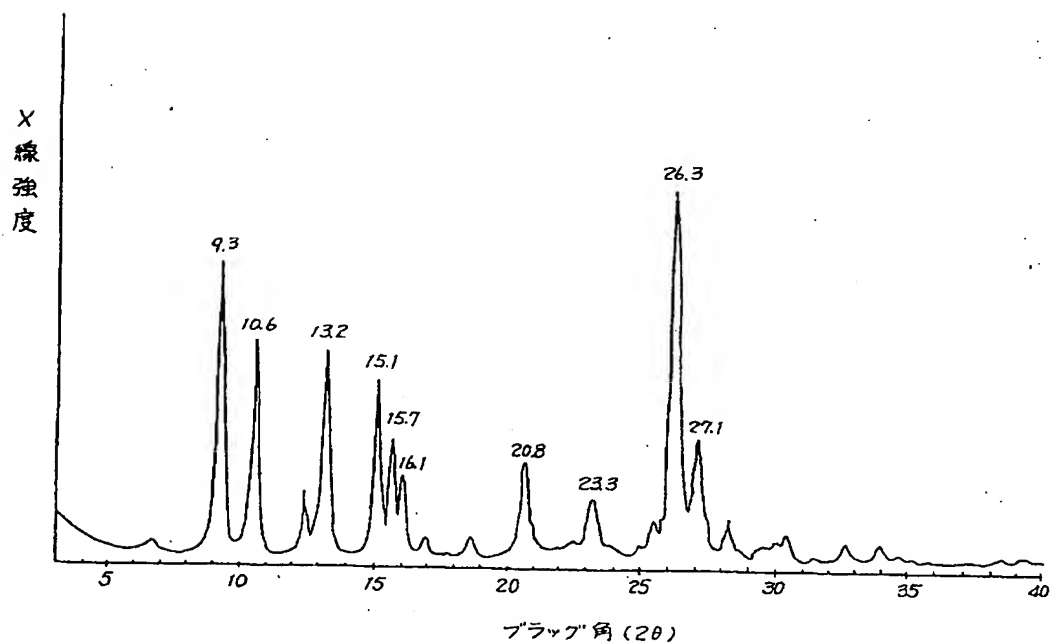
(18)

特開平 3-128973(16)

第11図



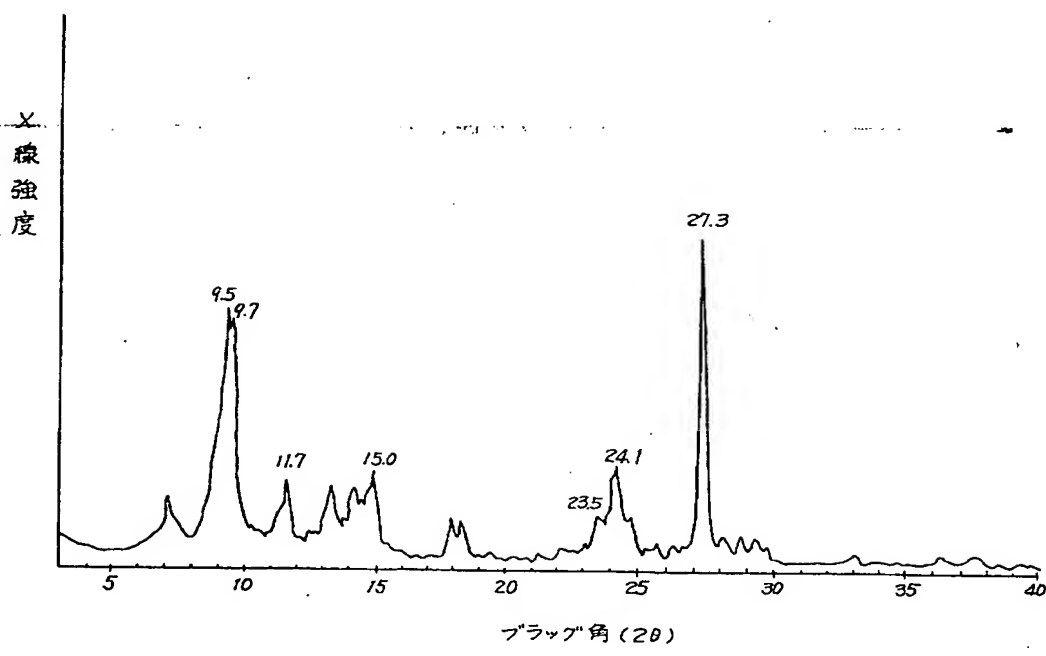
第12図



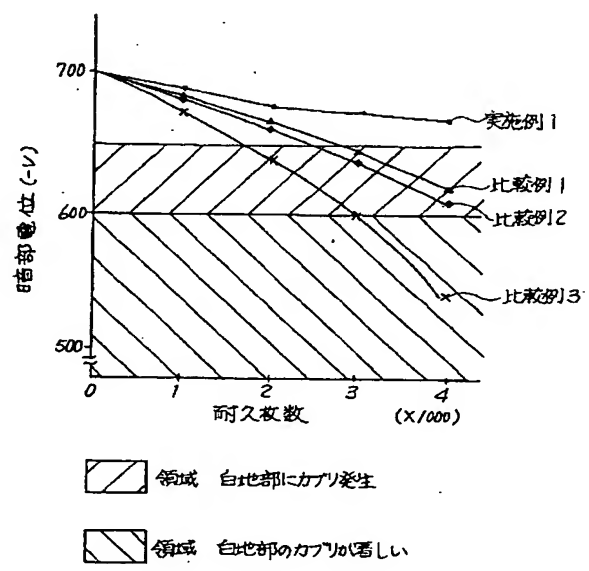
(19)

特開平 3-128973(17)

第13図



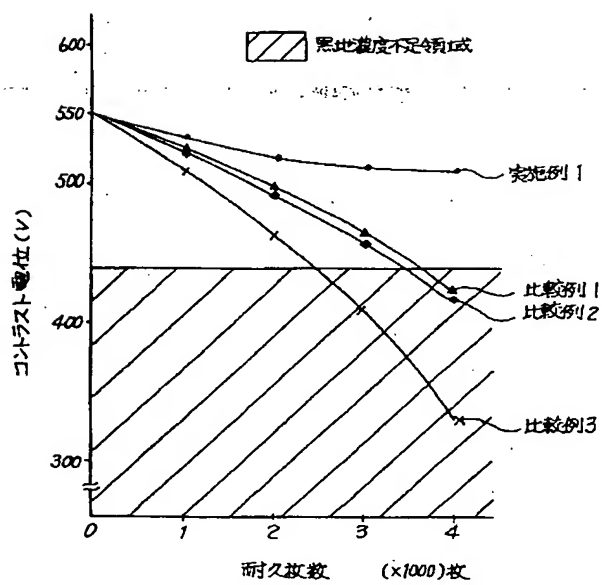
第14図



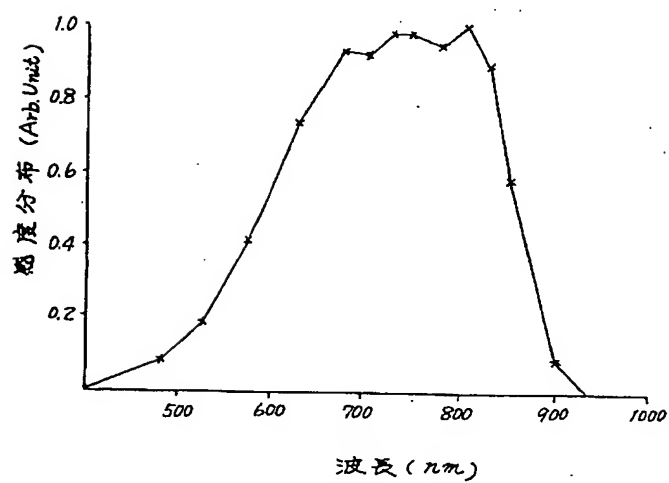
(20)

特開平 3-128973(18)

第15図



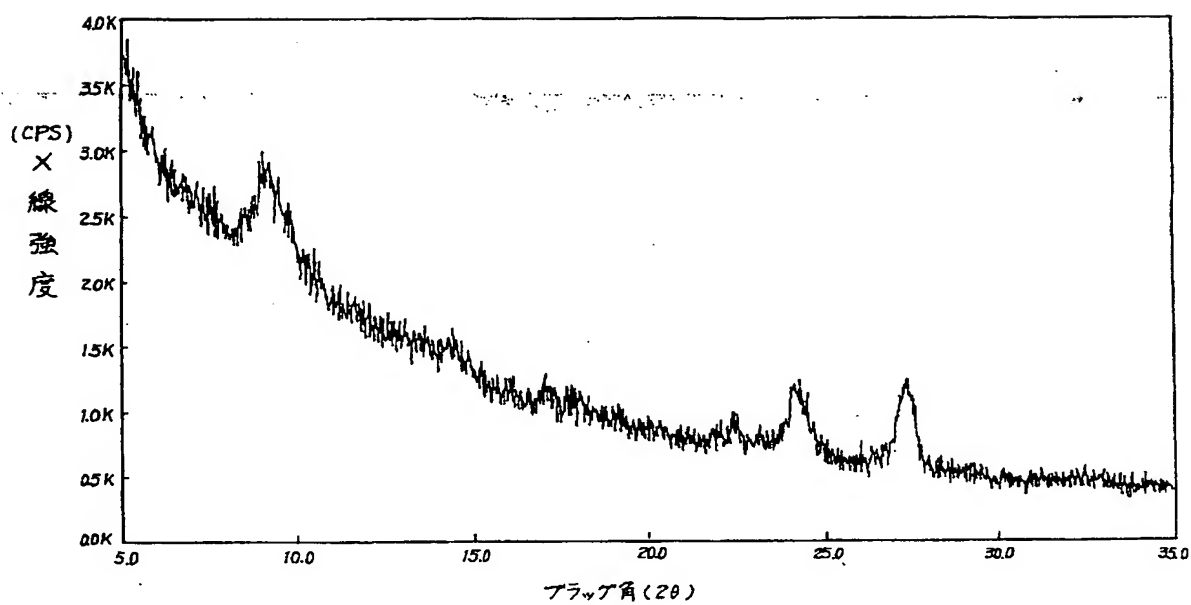
第16図



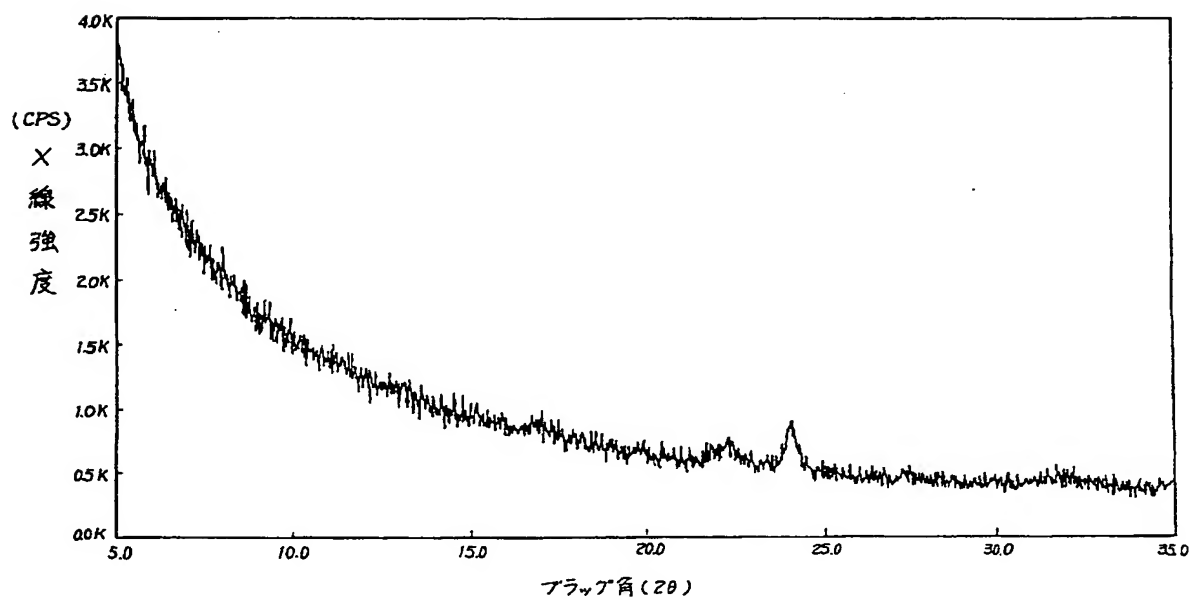
(21)

特開平 3-128973(19)

## 第17図



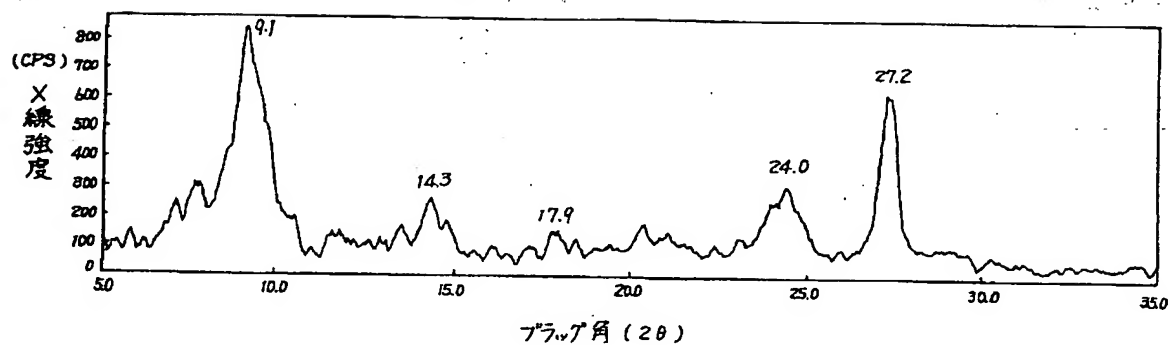
## 第18図



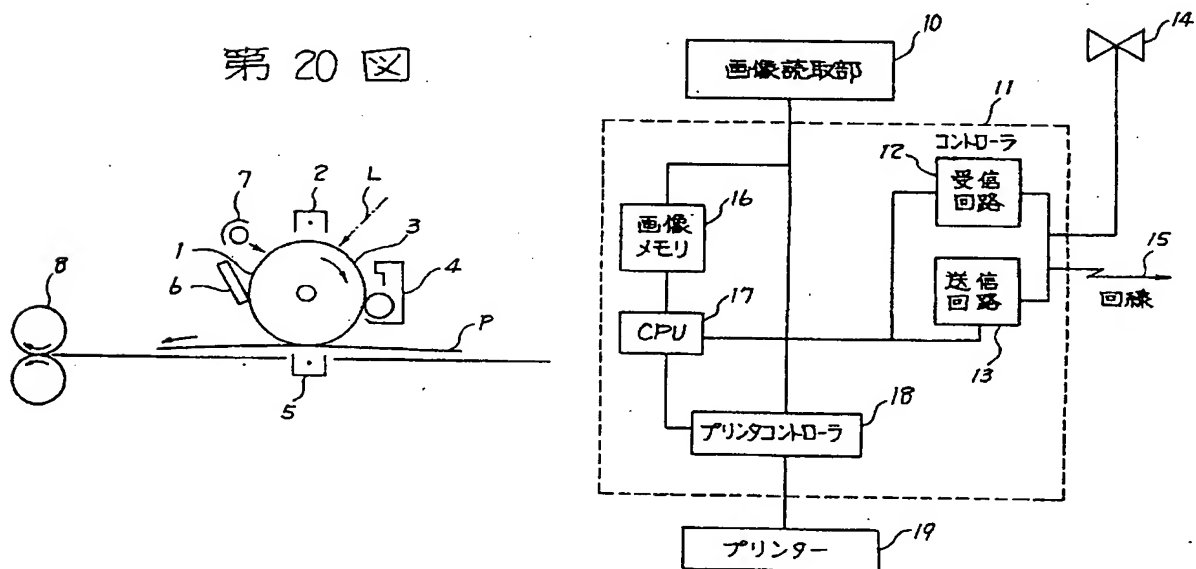
(22)

特開平 3-128973 (20)

第 19 図



第 21 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**